UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE DARSTELLUNG VON METALL (I,II)-METALL(IV) -TELLURATEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

M.SAMIR BORAI

aus Kairo

1978

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE DARSTELLUNG VON METALL (I,II)-METALL(IV) -TELLURATEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

M.SAMIR BORAI

aus Kairo

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter Prof. Dr. Roman Frydrych

2. Gutachter Prof. Dr. Joachim Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 27.4.1978

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Roman Frydrych durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.Roman Frydrych für sein großes Interesse und seine stete Hilfsbereitschaft, die die Arbeit weitgehend gefördert haben, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544724_0059

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Experimenteller Teil	3
2.1	Reaktionsprodukte im System Me^{I} (bzw. Me^{II}), Me^{IV} und H_6TeO_6 (Vorversuche)	3
2.1.1	Umsetzung von Ge^{IV}, Sn^{IV}, Pb^{IV} und Ti^{IV} mit H_6TeO_6	3
2.1.2	Umsetzung von Ge^{IV}, Sn^{IV}, Pb^{IV} und Ti^{IV} mit H_6TeO_6 in Gegenwart von NH_4^+, K^+, Ba^{2+}, Pb^{2+} bzw. Hg^{2+}	4
2.1.3	Störende Nebenreaktionen	4
2.2	Darstellung der Blei(IV)Tellurate	6
2.2.1	$NH_4H\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	6
2.2.2	$(NH_4)_2\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	6
2.2.3	$(K,H)_2\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	7
2.2.4	$K_2\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	8
2.2.5	$(Rb,H)_2\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	9
2.2.6	$Rb_2\,[Pb(H_3TeO_6)_2]$	9
2.2.7	$(Cs,H)_2\,[Pb(H_3TeO_6)_2]$	1o
2.2.8	$Cs_2\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	1o
2.2.9	$Ba\,[Pb(H_3TeO_6)_2]$	11
2.2.1o	$Pb^{II}\,[Pb^{IV}\,(H_3TeO_6)_2]$	11
2.2.11	$Hg\,[Pb\,(H_3TeO_6)_2]$	12
2.2.12	Zusammenfassung	12

		Seite
2.3	Darstellung der Germanium(IV)tellurate	13
2.3.1	$(NH_4)_2 [Ge(H_3TeO_6)_2]$	13
2.3.2	$K_2 [Ge(H_3TeO_6)_2]$	14
2.3.3	$Hg [Ge(H_3TeO_6)_2]$	14
2.3.4	$Ba [Ge(H_3TeO_6)_2]$	15
2.3.5	$Pb [Ge(H_3TeO_6)_2]$	15
2.3.6	Zusammenfassung	16
2.4	Darstellung der Zinn(IV)tellurate	17
2.4.1	$(NH_4)_2 [Sn(H_3TeO_6)_2]$	17
2.4.2	$K_2 [Sn(H_3TeO_6)_2]$	18
2.4.3	Darstellung von $Hg [Sn(H_3TeO_6)_2]$	18
2.4.4	$Pb [Sn(H_3TeO_6)_2]$	19
2.4.5	$Ba [Sn(H_3TeO_6)_2]$	19
2.4.6	Zusammenfassung	2o
2.5	Darstellung der Titan(IV)tellurate	2o
2.5.1	$(NH_4)_2 [Ti(H_3TeO_6)_2]$	21
2.5.2	$K_2 [Ti(H_3TeO_6)_2]$	21
2.5.3	$Hg [Ti(H_3TeO_6)_2]$	22
2.5.4	$Pb [Ti(H_3TeO_6)_2]$	23
2.5.5	$Ba [Ti(H_3TeO_6)_2]$	23
2.5.6	Zusammenfassung	24
3.	Thermischer Abbau	25
3.1	Bestimmung von Trocken- und Glühverlust	25
3.2	Kombinierte Differentialthermoanalyse, DTA, und Thermogravimetrie, TG	27
3.2.1	Allgemeiner Verlauf des thermischen Abbaus	28

Seite

3.2.2 $(NH_4)_2[Sn(H_3TeO_6)_2]$ 29
3.2.3 $(NH_4)_2[Ti(H_3TeO_6)_2]$ 3o
3.2.4 $(NH_4)_2[Ge(H_3TeO_6)_2]$ 31
3.2.5 $(NH_4)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ 32
3.2.6 $Ba[Pb(H_3TeO_6)_2]$ 33

4. Röntenographische Untersuchungen 35
4.1 Metall (I,II)-Metall (IV)-tellurate 35
4.2 Zersetzungsprodukte der Tellurate 35

5. Analytischer Teil 39
5.1 Tellurbestimmung 39
5.2 Bestimmung von Kalium,Rubidium und Cäsium 39
5.3 Ammoniumbestimmung 4o
5.4 Bestimmung von Zinn 4o
5.5 Bestimmung von Germanium 41
5.6 Bariumbestimmung 41
5.7 Blei(IV)bestimmung 42
5.7.1 Gesamtbleibestimmung 42
5.8 Quecksilberbestimmung 42
5.9 Titanbestimmung 43

6. Zusammenfassung 44
7. Literaturverzeichnis 45

1. Einleitung und Problemstellung

Hexaoxojod(VII)Säure, H_5JO_6 bildet mit vierwertigen Metallionen koordinationspolymere Ionen der Form $\left[Me^{IV}JO_6\right]_n^{n-}$, deren schwerlösliche Alkalisalze isoliert werden konnten. Bekannt sind bereits die Manganverbindungen K Mn JO_6 (1) und die Nickelverbindungen K Ni JO_6, Na Ni JO_6 (2). Aufgrund magnetochemischer Messungen an den Nickelsalzen konnten Ray und Sarma (2) zeigen, daß es sich bei diesen Verbindungen nicht um einfache Doppelsalze der fünfbasigen Perjodsäure H_5JO_6 handelt, denn in diesen müßte das vierwertige Nickel-Ion entsprechend seinen vier ungepaarten Elektronen ein magnetisches Moment von 4.9 Bohrschen Magnetonen aufweisen. Gemessen wurden jedoch Momente von 1.11μ_B für das Natriumsalz und 1.08μ_B für das Kaliumsalz. Daraus schließen die Autoren für den kristallinen Zustand auf Durchdringungskomplexe, in denen die Alkali-, Blei- und Jod-Atome jeweils oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen, die Sauerstoffatome selbst von je einem Alkali-, Blei- und Jod-Atom umgeben sind. Die Sauerstoff-Jod- und Sauerstoff-Nickel-Bindungen haben überwiegend Kovalenten, die Alkali-Sauerstoff-Bindungen reinen Ionencharakter. Demnach wären die Verbindungen durch die komplexe Schreibweise K $\left[Ni\ (JO_6)\right]$ und Na $\left[Ni\ (JO_6)\right]$ darzustellen, und das beobachtete niedrige magnetische Moment auf eine teilweise Dissoziation der Produkte in M JO_4 und NiO_2 zurückzuführen.

In letzter Zeit konnten auch die isomorph mischbaren Verbindungsgruppen $Me^{I}[Ge\ JO_6]$, $Me^{I}[Sn\ JO_6]$ und $Me^{I}[Pb\ JO_6]$ dargestellt werden ($Me^{I} = NH_4$, K, Rb, Cs), (Frydrych (3)). Bemerkenswert an diesen koordinationspolymeren Verbindungen ist ihr Vermögen, instabile Oxidationsstufen mancher Zentral-Ionen (Pb^{4+}, Ni^{4+}) zu stabilisieren. Zur Zeit laufen Versuche, die freien Säuren $H[Me^{IV}\ JO_6] \cdot aq$ darzustellen und deren Ionenaustauschvermögen zu untersuchen (4).

Die Beständigkeit der isomorphen Verbindungsgruppe $Me^{I}[Me^{IV}\ JO_6]$ und das Ionenaustauschverhalten der freien Säuren $H[Me^{IV}\ JO_6] \cdot aq$ gaben den Anstoß, nach analogen Substanzen der Hexaoxotellur(VI)Säure $H_6\ Te\ O_6$ zu suchen. Die vorgesehenen Untersuchungen umfassen drei Teilaufgaben:

a. Es ist festzustellen, ob im System Me^{I} (bzw. Me^{II}), Me^{IV} und $H_6\ Te\ O_6$ reproduzierbar stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen zugänglich sind ($Me^{I} = NH_4$, K; Me^{II} = Ba, Pb, Hg; Me^{IV} = Ge, Sn, Pb, Ti).

b. In Analogie zu den Perjodaten $Me^{I}[Me^{IV}\ JO_6]$ soll insbesondere die Existenz eventuell isomorpher Tellurate der Form $Me^{II}[Me^{IV}\ TeO_6]$ geprüft werden, wobei anstelle der Me^{I}-Ionen der Perjodate geeignete Me^{II}-Ionen eingesetzt werden müssen, also Me^{II}-Ionen mit vergleichbaren Ionenradien (Ba^{2+}, Pb^{2+}).

c. Thermische und röntgenographische Untersuchungen sollen über die Stabilität und eventuelle Isomorphiebeziehungen der Verbindungen Aufschluß geben.

2. Experimenteller Teil

2.1. Reaktionsprodukte im System Me^{I} (bzw. Me^{II}), Me^{IV} und H_6TeO_6 (Vorversuche)

Durch geeignete Vorversuche sollte geklärt werden, ob Tellursäure mit Me^{I}-(Me^{II}) und Me^{IV}-Ionen reproduzierbar zu stöchiometrisch zusammengesetzten Produkten reagiert. Dazu wurden Metall (I)- bzw. Metall (II) chloride, -nitrate und -acetate in Gegenwart von Metall (IV)-acetaten oder Metall (IV)-oxidaquaten in wäßriger oder essigsaurer Lösung mit Tellursäure umgesetzt. Auch der Einfluß der Temperatur und der Ausgangskonzentrationen auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde untersucht. Die Vorversuche führten zusammengefaßt zu folgenden Ergebnissen:

2.1.1. Umsetzung von Ge^{IV}, Sn^{IV}, Pb^{IV} und Ti^{IV} mit H_6TeO_6.

In Eisessig gelöstes $GeCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ bzw. $PbAc_4$ wird zu einer wäßrigen Tellursäurelösung zugegeben. Nach Zugabe von Sn^{IV}, Pb^{IV} und Ti^{IV} fallen amorphe Niederschläge wechselnder Zusammensetzung aus. An der schwarzbraunen Fällung im System Pb^{IV} / H_6TeO_6 ist deutlich die Hydrolyse zu PbO_2.aq zu erkennen. Bei allen Fällungen handelt es sich um Produkte, die wechselnde Mengen Tellur enthalten, überwiegend jedoch durch Hydrolyse gebildete Metalloxidaquate enthalten. Lediglich Ge^{IV}/ H_6TeO_6 ergibt Lösungen, nach deren Einengen ebenfalls keine einheitlichen Produkte erhalten wurden.

2.1.2. Umsetzung von Ge^{IV}, Sn^{IV}, Pb^{IV} und Ti^{IV} mit $H_6 TeO_6$ in Gegenwart von NH_4^+, K^+, Ba^{2+}, Pb^{2+} bzw. Hg^{2+}.

Durch Umsetzung der essigsauren Lösungen von $Ge Cl_4$, $Sn Cl_4$, $Ti Cl_4$ oder $Pb Ac_4$ mit wäßriger Tellursäurelösung, die Me^I- bzw. Me^{II}-Ionen enthält, sind Fällungen erhältlich, die Me^I (bzw. Me^{II}) Me^{IV} und Tellur enthalten. Die Bildung definierter Phasen anstelle der unter 2.1.1. beobachteten Hydrolyseprodukten ist besonders deutlich im System Pb^{IV} / Te zu beobachten. Die Me^I (Me^{II}) / Pb^{IV} / Te - Produkte sind hellgelb bis gelb gefärbt. Hydrolyse zu PbO_2.aq findet in Gegenwart von Me^I- bzw. Me^{II} - Ionen nicht mehr statt. Die Abscheidung der Germaniumprodukte erfolgt langsamer als die der anderen Verbindungen.

2.1.3. Störende Nebenreaktionen

Durch die Vorversuche konnten störende Nebenreaktionen festgestellt werden.

a) NH_4^+, K^+, Ba^{2+}, Pb^{2+} und Hg^{2+} müssen in Form der Acetate eingesetzt werden. (Chloride führen bei der Darstellung der Pb^{IV}-Verbindungen zur Mitfällung von reduktiv gebildeten $Pb Cl_2$; Nitrat-Ionen führen bei den Bariumverbindungen zur Abscheidung von $Ba(NO_3)_2$).

b) $Ti Cl_4$ bildet mit Eisessig nach kurzer Zeit gelbes, schwerlösliches $Ti Cl_2 (CH_3COO)_2$. Deshalb muß die $Ti Cl_4$ /Eisessiglösung sofort mit der Tellursäure umgesetzt werden. Im Falle der Germaniumverbindungen ist es möglich, anstelle des $Ge Cl_4$ frisch gefälltes GeO_2.aq zur Reaktion zu bringen. (5)

c) Versuche, manche der amorphen Me^{I}- (Me^{II}) / Me^{IV}- / Te- Verbindungen durch Hydrothermalbehandlung unter der Mutterlauge kristallin zu erhalten, scheiterten daran, daß durch Zersetzung kristallines $K_2H_4TeO_6$, $(NH_4)_2\ H_4TeO_6$ oder $Hg\ H_4\ TeO_6$ neben amorphem MeO_2. aq gebildet wird. (13)

d) Analysen der Reaktionsprodukte zeigen, daß keine den Perjodaten der Form $Me^{I}[\ Me^{IV}\ JO_6]$ analogen Verbindungen $Me^{II}[Me^{IV}\ TeO_6]$ bzw. $Me_2^{I}[\ Me^{IV}\ TeO_6]$ zugänglich sind. Alle gewonnenen Tellurate haben die Zusammensetzung $(Me^{I},\ H)_2\ [Me^{IV}\ (H_3TeO_6)_2]$, $Me_2^{I}\ [Me^{IV}\ (H_3TeO_6)_2]$ bzw. $Me^{II}\ [Me^{IV}\ (H_3TeO_6)_2]$.

Auf die unter a) bis d) gewonnenen Erkenntnisse aus den Vorversuchen wurde bei den im folgenden Teil beschriebenen Arbeitsvorschriften bzw. Darstellungsbedingungen Rücksicht genommen.

2.2 Darstellung der Blei(IV)Tellurate

2.2.1 $NH_4H[Pb(H_5TeO_6)_2]$

9,2 g Orthotellursäure (o,o4 Mol) und 13 g Ammoniumacetat (o,17 Mol) werden in 1oo ml Wasser gelost und bei 6o° C unter ständigem Rühren mit einer 6o° C warmen Lösung von 9,6 g des käuflichen essigsäurefeuchten Blei-IV-Acetats (o,o2 Mol) in 1oo ml Eisessigumgesetzt. Es bildet sich ein gelber,amorpher Niederschlag.

Danach zentrifugiert man die Fällung ab und preßt das amorphe Produkt auf einer Tonplatte trocken. Der Rückstand wird vorsichtig von der Tonplatte abgehoben und mit Äthanol behandelt. Nach erneutem Zentrifugieren wird die Probe mit Äther aufgewirbelt, abzentrifugiert und an der Luft getrocknet.

Analyse der bei 1oo°C getrockneten Substanz

%	NH_4	Pb	Te
gefunden	2,6	3o,3	37,6
berechnet für $NH_4H[Pb(H_5TeO_6)_2]$ (679,48)	2,65	3o,49	37,56

2.2.2 $(NH_4)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$

Nach der Vorschrift 2.2.1 hergestelltes $NH_4HPb(H_3TeO_6)_2$ wird in eine Lösung von 12g Ammoniumacetat in 1oo ml H_2O eingetragen und etwa 3o Minuten auf 89°C erhitzt. Nach dem Abzentrifugieren wird das Produkt wie unter 2.2.1 auf einer Tonplatte abgepreßt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Analyse der bei 1oo°C getrockneten Substanz:

%	NH_4	Pb	Te
gefunden	5,1	29,5	36,2
berechnet für $(NH_4)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ (696,47)	5,16	29,74	36,6

2.2.3 $(K,H)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$

In eine Lösung von 9,2 g Orthotellursäure und 12 g Kaliumacetat in 1oo ml Wasser trägt man bei 6o°C unter Rühren eine Lösung von 9,6 g Blei(IV)acetat und 1oo ml Eisessig ein. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird wie unter 2.2.1 weiterbehandelt. Der Kaliumgehalt der Verbindung schwankt bei einzelnen Chargen, während das Molverhältnis Pb : Te konstant ist. Im Mittel erhält man Produkte, deren Molverhältnis K : Pb : Te 1,4 : 1 : 2 beträgt. Daraus ergibt sich die Formulierung als $(K,H)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$.

Analyse der bei 1oo°C getrockneten Probe:

%	K	Pb	Te
gefunden	7,o	27,2	33,4
berechnet für $KH\left[Pb\,(H_3TeO_6)_2\right]$ (7oo,58)	5,58	29,57	36,43

2.2.4 $K_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$

Frisch nach der Vorschrift 2.2.3 dargestelltes $(K,H)_2\left[Pb\,(H_3TeO_6)_2\right]$ wird in eine Lösung von 12 g Kaliumacetat in 1oo ml Wasser eingetragen und etwa 3o Minuten auf 8o°C erhitzt.

Danach wird das Reaktionsprodukt wie unter 2.2.1 beschrieben isoliert.

Analyse der bei 1oo°C getrockneten Probe:

%	K	Pb	Te
gefunden	1o,5	28,o	33,6
berechnet für $K_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$ (738,67)	1o,59	28,o5	34,55

2.2.5 $(Rb,H)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ und

2.2.6 $Rb_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$

Die Darstellung der Rubidiumverbindungen erfolgte analog den Vorschriften zur Darstellung der Ammonium- bzw. Kaliumverbindungen. Anstelle des Ammonium- bzw. Kaliumacetats wurden hier 17 g Rubidiumacetat eingesetzt.

Analyse der Verbindung 2.2.5:

%	Rb	Pb	Te
gefunden	13,2	26,4	32,5
berechnet für $Rb_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ (740,95)	11,44	27,74	34,16

Das Molverhältnis beträgt Rb : Pb : Te = 1,2 : 1 : 2

Analyse der Verbindung 2.2.6:

%	Rb	Pb	Te
gefunden	19,6	24,1	29,2
berechnet für $Rb_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ (331,41)	20,56	24,92	30,69

Das Molverhältnis beträgt Rb : Pb : Te = 1,97 : 1 : 1,97

2.2.7 $(Cs,H)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ und

2.2.8 $Cs_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$

Nach den bisher gegebenen Vorschriften wurden auch die Cäsiumverbindungen dargestellt. Eingesetzt wurden jeweils 23 g Cäsiumacetat.

Für das "saure" Salz 2.2.7 ergab die Analyse ein Molverhältnis für Cs : Pb : Te von 1:1:1,9, für das "neutrale" Salz 2.2.8 ein Molverhältnis von 1,8 : 1 : 2.

Analyse der Verbindung 2.2.7:

%	Cs	Pb	Te
gefunden	16,3	25,5	29,8
berechnet für $CsH[Pb(H_3TeO_6)_2]$ (794,38)	16,73	26,08	32,13

Analyse der Verbindung 2.2.8:

%	Cs	Pb	Te
gefunden	26,0	23,1	28,0
berechnet für $Cs_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$ (926,28)	28,7	22,37	27,55

2.2.9 $Ba\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$

Zur Darstellung des Bariumsalzes vereinigt man gleichzeitig die Lösungen von 9,2 g Tellursäure in 1oo ml Wasser, 6,4 g Bariumhydroxid in 2o ml Wasser und 3o ml Eisessig, sowie von 9,6 g Blei(IV)acetat in 1oo ml Eisessig. Die Lösungen sollten eine Temperatur von ca. 7o°C haben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird nach etwa 1o Minuten abzentrifugiert und, wie oben schon beschrieben, weiterbehandelt.

Analyse:

%	Ba	Pb	Te
gefunden	17,4	25,9	32,2
berechnet für $Ba\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$ (797,73)	17,22	25,97	31,99

2.2.1o $Pb^{II}\left[Pb^{IV}(H_3TeO_6)_2\right]$

9,6 g Blei(IV)acetat und 7,6 g Blei-II-acetat werden in 1oo ml Eisessig gelöst (7o°C) und unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 9,2 g Tellursäure und 1oo ml Wasser eingetragen. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird nach bekannter Vorschrift abgetrennt.

Analyse:

%	Pb^{II}	Pb^{IV}	Te
gefunden	23,8	23,7	29,6
berechnet für $Pb\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$ (867,58)	23,88	23,88	29,42

2.2.11 $Hg[Pb(H_3TeO_6)]_2$

Die Darstellung der Quecksilberverbindung erfolgt nach der beim Blei(II)salz gegebenen Vorschrift (2.2.1o). Die Fällung des Produktes erfolgt durch Zugabe von 6,4 g (o.o2 mol) Quecksilber(II)acetat. Die so erhaltenen Produkte bilden braune, amorphe Niederschläge, die sich nach einigen Tagen schwarz färben.

Analyse der bei 1oo C getrockneten Probe:

%	Hg	Pb	Te
gefunden	23,2	24,o	29,8
berechnet für $Hg[Pb(H_3TeO_6)]_2$ 86o,98	23,3	24,o6	29,o4

2.2.12 Zusammenfassung

Die beschriebenen Metall-Blei(IV)tellurate konnten nach den bisherigen Versuchen nur in amorpher Form gewonnen werden. In allen Produkten beträgt das Molverhältnis Pb^{IV} : Te stets 1 : 2. Bei den Alkaliverbindungen variiert der Alkaligehalt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1 und 2 Mol, während die Metall(II)verbindungen 1 Mol Me^{II} enthalten.

Demzufolge werden (vorbehaltlich späterer Untersuchungen) die folgenden Zusammensetzungen angenommen:

$(M^I, H)_2[Pb(H_3TeO_6)]_2$, $M^I = NH_4$, K, Rb, Cs und

$M^{II}[Pb(H_3TeO_6)]_2$, M^{II} = Ba, Pb, Hg.

2.3 Darstellung der Germanium(IV)tellurate

Zur Darstellung der Germaniumverbindungen wird von $GeO_2 \cdot aq$ ausgegangen, das durch Hydrolyse des Tetrachlorides gewonnen wird.

2.3.1 $(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

2 ml (o.o18 Mol) Germanium(IV)chlorid werden in 1o ml Äthanol gelöst und 4o ml Wasser hinzugefügt. Unter Eiskühlung und ständigem Umrühren werden 5o ml Wasser hinzugetropft. Das entstehende weiße Germaniumdioxidaquat wird abzentrifugiert und 1 bis 2 mal mit jeweils 1oo ml kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird das Germaniumdioxidaquat in 5o ml Wasser unter ständigem Umrühren bei 6o°C zu 9,2 g (o,o4 mol) Orthotellursäure in 5o ml Wasser gegeben. Nach ca. 1o bis 2o Minuten hat sich alles gelöst.

Zu dieser Lösung werden 13 g Ammoniumacetat (o,17 Mol), gelöst in 15o ml Eisessig, langsam bei 6o°C hinzugetropft. Aus der klaren Lösung scheidet sich nach etwa einer Stunde das Reaktionsprodukt röntgenamorph ab.

Der über einem Glasfiltertiegel (G 4) abgesaugte Niederschlag wird mit Äthanol und Äther gewaschen und bei 1oo°C getrocknet.

Analyse:

%	NH_4	Ge	Te
gefunden	6,2	12,3	45,6
berechnet für $(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$ (561,79)	6,41	12,92	45,43

2.3.2 $K_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Kaliumverbindung erfolgt nach der unter 2.2.1 gegebenen Vorschrift, jedoch setzt man zu derGermanium/Tellursäurelösung langsam eine Lösung von 4 g Kaliumacetat in 5o ml H_2O und 5o ml Eisessig hinzu. Nach etwa 2o Minuten beginnt die Abscheidung des Produktes.

Die Abtrennung und Trocknung erfolgt wie unter 2.2.1 beschrieben.

Analyse:

%	K	Ge	Te
gefunden	12,8	12,o	42,2
berechnet für $K_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$ (6o3,99)	12,95	12,o2	42,2o

2.3.3 $Hg\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Quecksilberverbindung erfolgt nach der beim Ammoniumsalz (3.1) gegebenen Vorschrift. Jedoch erfolgt die Fällung des Quecksilbersalzes durch Zugabe von 6,4 g (o,o2 mol) Quecksilber(II)Acetat, gelöst in 5o ml H_2O und 5o ml Eisessig bei 6o° C.

Einige Stunden nach dem Abkühlen scheidet sich die Quecksilberverbindung ab.

Analyse:

%	Hg	Ge	Te
gefunden	27,5	9,9	35,1
berechnet für $Hg\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$ (726,38)	27,62	9,99	35,13

2.3.4 $Ba\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

6,4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ werden in 5o ml Wasser und 5o ml Eisessig gelöst und bei 6o° C zu einer nach 2.3.1 dargestellten Germaniumtelluratlösung zugegeben. Nach etwa 18 Stunden scheidet sich die Bariumverbindung ab.

Analyse:

%	Ba	Ge	Te
gefunden	2o,4	1o,3	38,2
berechnet für $Ba\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$ (663,13)	2o,71	1o,95	38,47

2.3.5 $Pb\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Bleiverbindung erfolgt nach der beim Ammoniumsalz (2.3.1) gegebenen Vorschrift, jedoch erfolgt die Fällung des Bleisalzes durch Zugabe von 7,6 g (o,o2 mol) Blei(II)Acetat, gelöst in 5o ml H_2O und 5o ml Eisessig bei 6o° C.

Es fällt sofort ein weißer amorpher Niederschlag.

Analyse:

%	Pb	Ge	Te
gefunden	23,2	9,6	34,9
berechnet für $Pb\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$ (732,98)	28,27	9,90	34,32

2.3.6 Zusammenfassung:

Die nach den gegebenen Vorschriften darstellbaren Metall-Germaniumtellurate haben die Zusammensetzung $M_2^I\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$, M^I = NH_4, K und $M^{II}\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$, M^{II} = Ba, Hg, Pb.

Die Produkte sind amorph.

Versuche, durch Hydrothermalbehandlung der frisch gefällten Verbindungen unter der Mutterlauge bei 60° C zu kristallinen Produkten zu gelangen, schlugen fehl. Man beobachtete jedoch bei manchen Proben nach 4 bis 20 Tagen die Bildung kleiner Kristalle, jedoch konnten die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme den Verbindungen $(NH_4)_2$ H_4TeO_6, K_2 H_4 TeO_6 bzw. Hg H_4 TeO_6 zugeordnet werden. Diese entstehen während der Hydrothermalbehandlung durch hydrolytische Zersetzung der Ausgangsprodukte neben GeO_2.aq.

2.4 Darstellung der Zinn(IV)tellurate

Zur Darstellung der Zinnverbindungen wird frisch gefälltes SnO_2.aq in Tellursäure gelöst. Durch Zusatz von Metall(I)- bzw. Metall(II)-Ionen werden die im folgenden beschriebenen Verbindungen erhalten.

2.4.1 $(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

1,6 ml $SnCl_4$, gelöst in 10 ml Äthanol, werden mit 40 ml Wasser versetzt. Unter Rühren wird durch Zugabe einer etwa 1 m NaOH bis p_H 6 SnO_2.aq gefällt. Nach nochmaligem Waschen wird das SnO_2.aq bei 60° C in 100 ml Eisessig gelöst und mit einer auf 60° C erwärmten Lösung von 9,2 g Tellursäure und 8 g Ammoniumacetat in 80 ml Wasser und 20 ml Eisessig vereinigt. Das sich abscheidende Produkt hat nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und anschließendem Trocknen bei 100° C folgende Zusammensetzung:

Analyse:

%	NH_4	Sn	Te
gefunden	5,7	19,4	41,8
berechnet für $(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$ (607,89)	5,90	19,5	41,97

2.4.2 $K_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

Entsprechend der Vorschrift 2.4.1 wird auch das Kaliumsalz gewonnen, jedoch erfolgt die Fällung des Produktes durch Zugabe von 4 g Kaliumacetat. Das bei 100°C getrocknete Produkt hat folgende Zusammensetzung:

Analyse:

%	K	Sn	Te
gefunden	12,1	18,2	39,1
berechnet für $K_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$ (650,09)	12,03	18,26	39,27

2.4.3 Darstellung von $Hg\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Quecksilber-Verbindung erfolgt nach der beim Ammoniumsalz (2.4.1) gegebenen Vorschrift, jedoch erfolgt die Fällung des Quecksilbersalzes durch Zugabe von 6,4 g Quecksilber(II)Acetat.

Analyse:

%	Hg	Sn	Te
gefunden	25,9	15,2	33,3
berechnet für $Hg\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$ (772,48)	25,97	15,36	33,04

2.4.4 $Pb\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Blei(II)Verbindung erfolgt nach der beim Quecksilbersalz (2.4.3) gegebenen Vorschrift. Es ist darauf zu achten, daß das verwendete Zinndioxidaquat völlig chloridfrei ist, da andernfalls das bei Zusatz von Blei(II)acetat gebildete Blei(II)chlorid nur schwer in Lösung zu halten wäre und das entstehende Blei(II)telluratostannat(IV) verunreinigen würde.

Die Fällung des Blei(II)salzes erfolgt durch Zugabe von 7,6 g (0,02 mol) Blei(II)acetat zur Zinndioxidlösung. Zu dieser Lösung gibt man 9,2 g (0,04 mol) Orthotellursäure, in 80 ml Wasser und 20 ml Eisessig gelöst. Auch bei mehrtägigem Rühren bei 60° C bleibt die weiße Fällung amorph.

Analyse:

%	Pb	Sn	Te
gefunden	26,5	15,2	32,8
berechnet für $Pb\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$ (779,08)	26,59	15,23	32,76

2.4.5 $Ba\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

1,6 ml Zinn(IV)chlorid werden, wie beschrieben, hydrolysiert und das gewaschene Zinndioxidaquat bei 60° C in 100 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 9,2 g Tellursäure in 50 ml Wasser. Nach weiterer Zugabe

von 6,4 g Bariumhydroxid, gelöst in 3o ml Wasser und 2o ml Eisessig, fällt das Produkt amorph aus.

Analyse:

%	Ba	Sn	Te
gefunden	19,3	16,6	35,8
berechnet für $Ba\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$ (7o9,23)	19,36	16,74	35,98

2.4.6 Zusammenfassung:

Die dargestellten Metall-Zinn(IV)tellurate haben die Zusammensetzung

$M_2^I\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$, M^I = K, NH_4 und

$M^{II}\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$, M^{II} = Hg, Pb, Ba.

Versuche, kristalline Produkte zu erhalten, führten nicht zum Erfolg.

2.5 Darstellung der Titan(IV)tellurate

Zur Darstellung der Metall-Titantellurate geht man von einer Suspension von frisch gefälltem Titandioxidaquat in Tellursäurelösung aus. Versetzt man diese Suspension mit den entsprechenden Metall - Ionen, so bilden sich nach ein bis zwei Tagen die im folgenden beschriebenen Verbindungen.

2.5.1 $(NH_4)_2[Ti(H_3TeO_6)_2]$

Unter Eiskühlung trägt man 2 ml Titantetrachlorid in 1o ml Äthanol ein, gibt unter Rühren 4o ml Wasser zu und neutralisiert mit 1 m Natronlauge. Das Titandioxidaquat wird, bis es frei von Chlorid ist, mehrmals gewaschen und abzentrifugiert. Anschließend suspendiert man das TiO_2.aq in einer Lösung von 9,2 g Tellursäure in 15o ml Wasser. (5).

Unter Rühren erhitzt man die Suspension auf 6o° C und versetzt sie mit einer Lösung von 13 g Ammoniumacetat in 15o ml Eisessig. Die Suspension wird etwa zwei Tage bei 6o° C gerührt, wobei sich das Titandioxidaquat zum Tellurat umsetzt. Die amorphe Verbindung wird analog den bisher beschriebenen Präparaten abzentrifugiert und mit Äthanol und Äther gewaschen.

Analyse:

%	NH_4	Ti	Te
gefunden	6,5	8,8	47,8
berechnet für $(NH_4)_2[Ti(H_3TeO_6)_2]$ (537,1o)	6,7o	8,92	47,51

2.5.2 $K_2[Ti(H_3TeO_6)_2]$

Eine gemäß 2.5.1 dargestellte TiO_2.aq / H_6TeO_6 - Suspension wird mit 6 g Kaliumacetat, gelöst in 15o ml Eisessig, versetzt und zwei Tage unter Rühren auf 6o° C gehalten.

Das gebildete Produkt hat nach der Abtrennung und Trocknung bei 1oo° C folgende Zusammensetzung:

Analyse:

%	K	Ti	Te
gefunden	13,7	8,2	44,1
berechnet für $K_2\,Ti(H_3TeO_6)_2$ (579.3o)	13,5o	8,27	44,o5

2.5.3 $Hg\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$

Eine nach 2.5.1 hergestellte TiO_2.aq / H_6TeO_6- Suspension wird mit einer Lösung von 6,4 g Quecksilber(II)acetat in 15o ml Eisessig zersetzt und zwei Tage bei 6o° C gerührt. Wie beschrieben, wird das Produkt abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet.

Analyse:

%	Hg	Ti	Te
gefunden	28,7	6,8	36,4
berechnet für $Hg\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$ (7o1,69)	28,59	6,83	36,37

2.5.4 $Pb\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$

Die Darstellung der Bleiverbindung erfolgt durch Zugabe einer Lösung von 7,2 g Blei (II)acetat in 15o ml Eisessig zu der nach 2.5.1 dargestellten TiO_2.aq /H_6TeO_6-Suspension.Man rührt das Gemisch zwei Tage bei 6o° C und trennt, wie beschrieben, ab.

Analyse:

%	Pb	Ti	Te
gefunden	29,2	6,7	36,1
berechnet für $Pb\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$ (7o8,29)	29,25	6,76	36,o3

2.5.5 $Ba\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$

Eine nach 2.5.1 bereitete TiO_2.aq / H_6TeO_6 - Suspension wird mit einer Lösung von 6,4 g Bariumhydroxid in 15o ml Eisessig versetzt und zwei Tage bei 6o° C gerührt.Die Abtrennung und Trocknung des Reaktionsproduktes erfolgt nach der beschriebenen Methode.

Analyse:

%	Ba	Ti	Te
gefunden	21,8	7,4	4o,1
berechnet für $Ba\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$ (638,44)	21,51	7,5o	39,97

2.5.6 Zusammenfassung

Die nach den gegebenen Vorschriften darstellbaren Metall-Titantellurate haben die Zusammensetzung

$M_2^{I}\left[Ti\,(H_3TeO_6)_2\right]$, M^{I} = NH_4, K und

$M^{II}\left[Ti\,(H_3TeO_6)_2\right]$, M^{II} = Hg, Pb, Ba.

Die Produkte sind amorph.

Auch hier führte Hydrothermalbehandlung (vgl. 2.5.6) nicht zu kristallinen Verbindungen.

3. Thermischer Abbau

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Produkte und des Verlaufes der Zersetzungsreaktionen wurden einige der dargestellten Verbindungen dem isobaren thermischen Abbau unterworfen.

Dazu wurden einerseits in offenen Tiegeln der Trockenverlust bei 60° und der Glühverlust bei 700° bestimmt (3.1). Andererseits wurde der thermische Abbau mit Hilfe der Differentialthermoanalyse, DTA, und der Thermogravimetrie, TG, verfolgt (3.2).

3.1 Bestimmung von Trocken- und Glühverlust

Frisch dargestellte Proben, die mit Äthanol und Äther gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet wurden, enthalten noch Reste der Waschflüssigkeiten. Durch einstündiges Tempern bei 60° können diese Reste von Alkohol bzw. überwiegend Äther vertrieben werden und die Produkte sind gewichtskonstant. Je nach Beschaffenheit der Proben, Korngröße und Voluminosität, beträgt der Trockenverlust 6 bis 10 Gewichtsprozent. Die so vorbehandelten Proben wurden anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 700° geglüht. Als flüchtige Zersetzungsprodukte entwichen Wasser (aus $H_3TeO_6^{3-}$), Ammoniak und Wasser (aus den Ammoniumverbindungen), Quecksilber (aus Quecksilberverbindungen) und Sauerstoff (bedingt durch die Übergänge $Hg^{II} \longrightarrow Hg^{0}$, $Pb^{IV} \longrightarrow Pb^{II}$, $Te^{VI} \longrightarrow Te^{IV}$).

Die Ergebnisse der thermischen Zersetzung untersuchter Verbindungen sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1: Thermische Zersetzung bei 700°

Verbindung	flüchtige Produkte	Rückstand	Massenverlust in Gew.% experim.	Massenverlust in Gew.% theoret.
$(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$	$2NH_3, 4H_2O, O_2$	$SnO_2.2TeO_2$	22,8	22,69
$Hg\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$	$Hg, 3H_2O, 1,5O_2$	$SnO_2.2TeO_2$	4o,1	39,69
$(NH_4)_2\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$	$2NH_3, 4H_2O, O_2$	$TiO_2.2TeO_2$	25,8	25,69
$(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$	$2NH_3, 4H_2O, O_2$	$GeO_2.2TeO_2$	25,o	24,56
$(NH_4)_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$	$2NH_3, 4H_2O, 1,5O_2$	$PbO.2TeO_2$	22,o	22,1o
$Ba\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$	$3H_2O, 1,5O_2$	$BaO.PbO.2TeO_2$	13,o	12,8o

3.2 Kombinierte Differentialthermoanalyse, DTA, und Thermogravimetrie, TG

Bei kontinuierlichem Aufheizen einer Substanz, sind ablaufende physikalische oder chemische Prozesse als exotherme bzw. endotherme Reaktionen erkennbar. Der Wärmeumsatz kann mit Hilfe der DTA nachgewiesen werden. Dabei registriert die DTA die Differenz ΔT zwischen den Temperaturen der Probesubstanz Tp und einer Inertsubstanz (hier Al_2O_3) Ti in Abhängigkeit von der Zeit t oder der linear mit der Zeit steigenden Temperatur Ti:

$$\Delta T = Tp - Ti = Fo(t) = F\ (Ti)\ .\ (DTA).$$

Mit Massenänderungen, Δm, verbundene Prozesse können mit einer Thermowaage verfolgt werden, wobei die Massenänderung in Abhängigkeit von der linear mit der Zeit steigenden Temperatur T aufgezeichnet wird:

$$\Delta m = f\ (T). \qquad (TG).$$

Die optimalen Untersuchungsbedingungen beider Methoden (DTA und TG)sind sehr unterschiedlich. Bei getrennter Ausführung von DTA und TG äußert sich das darin, daß die sog. charakteristischen Temperaturen für Umwandlungen bei Messungen mit der DTA bis zu 100° höher liegen als die aus TG-Kurven ermittelten.

Mit der Entwicklung sehr empfindlicher Meßapparaturen ist es möglich geworden, kleinere Substanzmengen zu untersuchen, wodurch die Unterschiede optimaler Versuchsbedingungen von DTA und TG vernachlässigbar gering wurden. Dadurch wurde eine Kombination von DTA und TG ermöglicht.

Gleichzeitig ermöglichen manche Geräte die Aufzeichnung der ersten Ableitung der thermogravimetrischen Kurve, DTG, nach der Zeit:

$$\frac{dm}{dt} = f'_o(t) = f'(T).$$

Bei chemischen Reaktionen mit dicht aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten können der DTG-Kurve die Zeitpunkte bzw. Temperaturen der größten Massenänderung entnommen werden; sie hat dort Minima oder Maxima.

Die Untersuchungen wurden mit einem registrierenden Vakuum-Thermoanalyser der Firma Mettler Instrumente, Zürich, durchgeführt.

Die Probeneinwaage betrug, je nach Substanz, 1o bis 4o mg. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5,3 l N_2/h gearbeitet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 4° /min.. Inertsubstanz: 26 bis 3o mg α-Al_2O_3.

3.2.1 Allgemeiner Verlauf des thermischen Abbaus

Wie schon unter 3.1 ausgeführt wurde, erfolgt die Zersetzung unter Abgabe von Wasser (aus $H_3TeO_6^{3-}$), Ammoniak und Wasser (aus Ammoniumverbindungen), Sauerstoff (aus Blei (IV) verbindungen) und in allen Fällen von Sauerstoff, bedingt durch den Übergang von Te^{VI} nach Te^{IV}. Ammoniak- und Wasserabspaltung verlaufen als endotherme Prozesse, Sauerstoffabspaltung als exothermer Prozeß. Die Abgabe von Wasser, Ammoniak und Sauerstoff aus Blei(IV)verbindungen ist bis 4oo° abgeschlossen. Zwischen 45o° und 55o° (je nach Verbindung) erfolgt Sauerstoffabspaltung durch den Übergang von Te^{VI} nach Te^{IV}.

3.2.2. $(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$

Zwischen 200 und 400° beträgt der Massenverlust in endothermer Reaktion ca. 18 %, das entspricht der Abgabe von 4 Mol H_2O und 2 Mol NH_3.

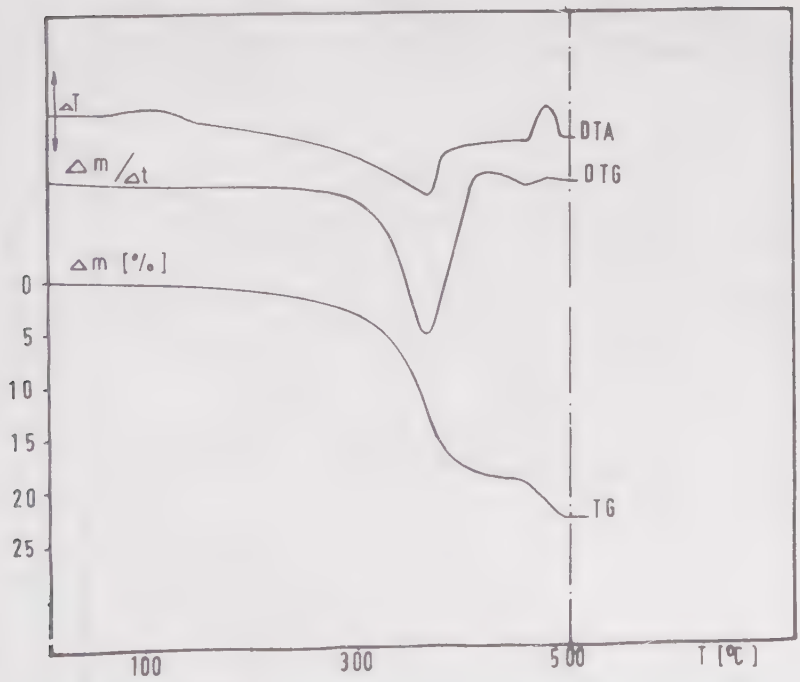
Zwischen 400 und 500° erfolgt in exothermer Reaktion Sauerstoffabspaltung. Der Massenverlust beträgt ca. 5 %, entsprechend 1 Mol O_2.

Der thermische Abbau läßt sich durch folgendes Schema beschreiben:

$$(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right] \xrightarrow[-2NH_3,-4H_2O]{200-400^\circ}$$

$$SnO_2 \cdot 2TeO_3 \xrightarrow[-O_2]{400-500^\circ} SnO_2 \cdot 2\,TeO_2$$

Abb. 1: Thermoanalyse von $(NH_4)_2\left[Sn(H_3TeO_6)_2\right]$
Einwaage 24,4 mg



3.2.3. $(NH_4)_2\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right]$

Zwischen 2oo und 4oo° erfolgt Zersetzung der Verbindung unter Wasser- und Ammoniakabspaltung. Der beobachtete Massenverlust von 21 % entspricht der Abgabe von 4 Mol H_2O und 2 Mol NH_3 (theoret. 19,73 %). Zwischen 4oo und 6oo° wird 1 Mol O_2 abgegeben. Der beobachtete Massenverlust von 4,8 % liegt unter dem berechneten theoretischen Wert von 5,96 %. Der Gesamtmassenverlust beträgt aber 25,8 % und stimmt gut mit dem berechneten Wert von 25,69 % überein, so daß im Bereich von 4oo° eine Überschneidung der Prozesse

a) Wasser- und Ammoniakabspaltung und
b) Sauerstoffabspaltung angenommen werden kann.

Der Gesamtabbau läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

$$(NH_4)_2\left[Ti(H_3TeO_6)_2\right] \xrightarrow[-4H_2O,\ -2NH_3]{2oo - 4oo^\circ}$$

$$TiO_2 \cdot 2TeO_3 \xrightarrow[-O_2]{4oo - 6oo^\circ} TiO_2 \cdot 2TeO_2$$

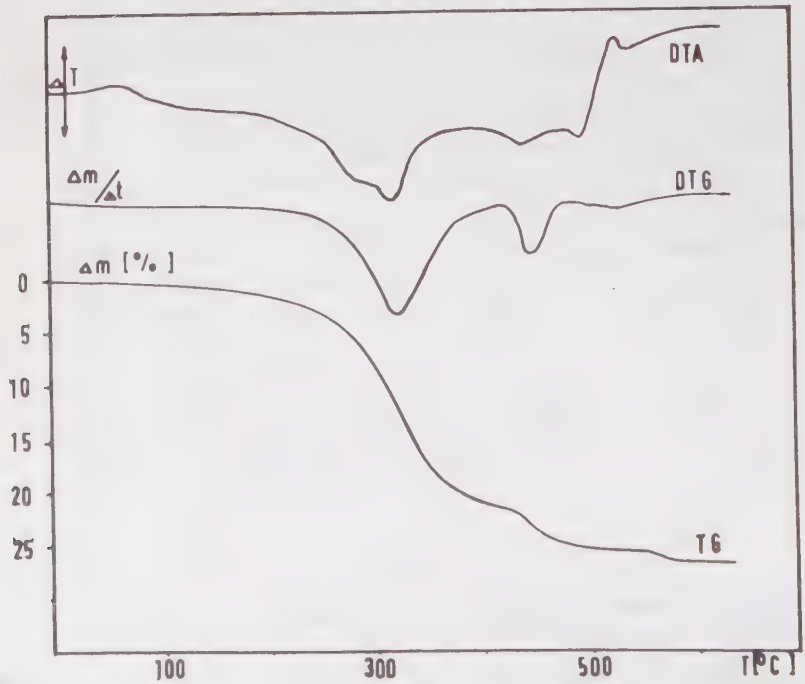


Abb. 2: Thermoanalyse von $(NH_4)_2\ Ti(H_3TeO_6)_2$
Einwaage 25,2 mg

3.2.4. $(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$

Für die Aufnahme des Thermogrammes standen von dieser Verbindung nur noch 8,8 mg Substanz zur Verfügung. Der prinzipielle Verlauf des Abbaues entspricht zwar dem erwarteten, jedoch zeigen sich hier größere Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten, bedingt durch die zu geringe Einwaage. Bis 400° ist ein Massenverlust von 15,9 % für $2NH_3$ und $4H_2O$ zu beobachten (berechnet 18,86). Zwischen 400 und 570° (Endpunkt der Messung) wird ein Massenverlust von 3,6 % (O_2) registriert, gegenüber zu erwartenden 5,7 %. Die Bestimmung des Gesamtglühverlustes unter 3.1 lieferte mit einer größeren Einwaage jedoch den zu erwartenden Massenverlust, so daß die Abweichung des Thermogrammes auf die zu geringe Einwaage zurückgeführt werden kann. Es wird auf folgenden Abbauverlauf geschlossen:

$$(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right] \xrightarrow[-2NH_3,-4H_2O]{\text{bis } 400^\circ}$$

$$GeO_2 \cdot 2TeO_3 \xrightarrow[-O_2]{400 - 570^\circ} GeO_2 \cdot 2TeO_2$$

Vgl. Abb. 3:

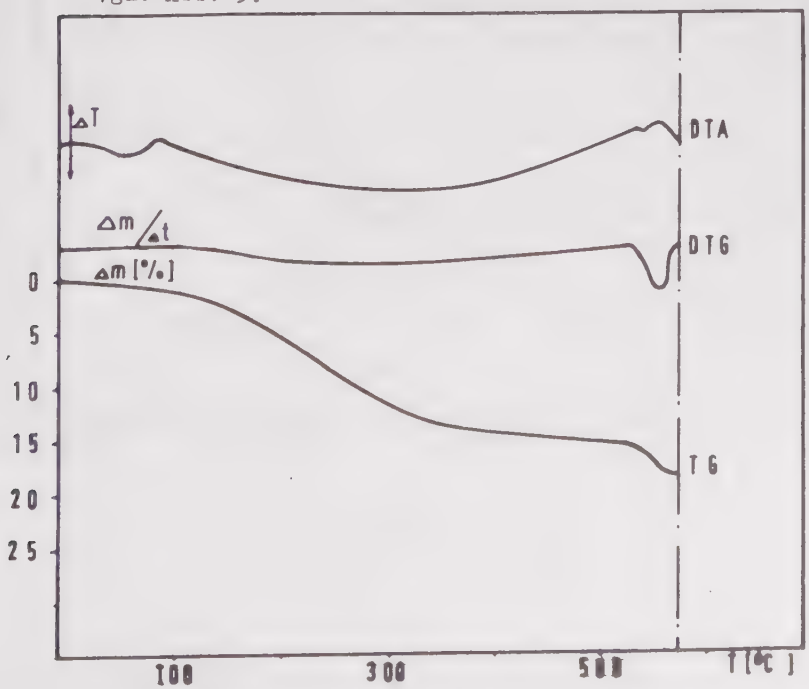


Abb. 3: Thermoanalyse von $(NH_4)_2\left[Ge(H_3TeO_6)_2\right]$
Einwaage 8,8 mg

3.2.5. $(NH_4)_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$

Bis 400° beträgt der Massenverlust 16,1 % (berechnet 17,51) und entspricht der Abgabe von 2 NH_3, $4H_2O$ und 1/2 O_2 ($Pb^{IV} \rightarrow Pb^{II}$). Zwischen 400 und 700° erfolgt Abgabe von O_2 ($Te^{VI} \rightarrow Te^{IV}$). Der gemessene Massenverlust beträgt 5,7 % (berechnet fur O_2 = 4,6 %). Der beobachtete Gesamtmassenverlust beträgt 21,8 % und stimmt gut mit dem berechneten Wert von 22,10 % überein. Der Abbau verläuft gemaß

$$(NH_4)_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right] \xrightarrow[-2NH_3,-4H_2O,-1/2\ O_2]{\text{bis } 400^\circ}$$

$$PbO \cdot 2\ TeO_3 \xrightarrow[-\ O_2]{\text{bis } 700^\circ} PbO \cdot 2TeO_2$$

Vgl. Abb. 4:

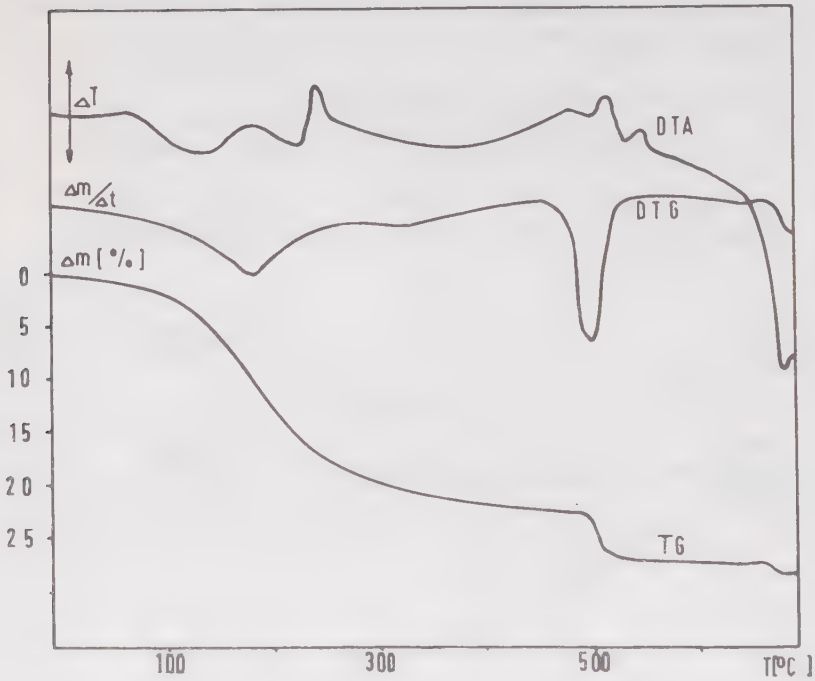


Abb. 4: Thermoanalyse von $(NH_4)_2\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$
Einwaage 32,1 mg

3.2.6. $Ba\left[Pb(H_3TeO_6)_2\right]$

Die bei 105° getrocknete Verbindung zieht beim Stehen an der Luft ca. 1,9 % Feuchtigkeit an. Mit diesem Feuchtigkeitsgehalt wurde die Probe dem thermischen Abbau unterworfen. Bis 400° ist ein Massenverlust von 10,6 % zu beobachten. Unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes von 1,9 % entfallen aber 8,7 % auf gebundene Bestandteile, die beim thermischen Abbau abgegeben werden. Diese 8,7 % stimmen gut überein mit der zu erwartenden Abgabe von $3H_2O$ und $1/2\ O_2$ ($Pb^{IV} \longrightarrow Pb^{II}$), die einem berechneten Massenverlust von 8,6 % entsprechen. Um 530° erfolgt Abspaltung von Sauerstoff, bedingt durch den Übergang $Te^{VI} \longrightarrow Te^{IV}$. Zu erwarten wäre ein Massenverlust von 3,93 %, gemessen wurden 3,4 %. Im Bereich von 500° bindet BaO Sauerstoff unter Bildung von Peroxid, BaO_2. Unter Annahme einer teilweisen Bildung des Peroxids wäre die verminderte Abgabe von Sauerstoff zu verstehen. Da die Rückstände des thermischen Abbaues nicht weiter untersucht wurden, ist eine verbindliche Aussage nicht möglich. Insgesamt kann der Abbau wie folgt beschrieben werden:

$$Ba\left[Pb\,(H_3TeO_6)_2\right] \cdot aq \xrightarrow[-aq]{105^\circ}$$

$$Ba\left[Pb\,(H_3TeO_6)_2\right] \xrightarrow[-3H_2O,\ -1/2\ O_2]{\text{bis } 400^\circ} BaO \cdot 2\,TeO_3$$

$$\xrightarrow{530^\circ} BaO \cdot 2TeO_2$$

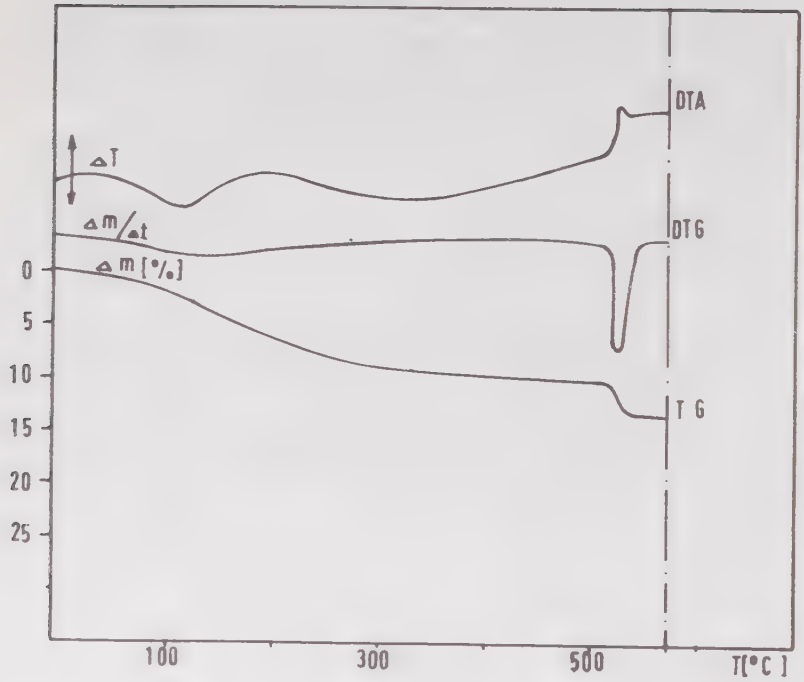
Vgl. Abb. 5

Abb. 5:

Thermoanalyse von

$Ba\left[Pb\,(H_3TeO_6)_2\right]$

Einwaage 21,8 mg



4. Röntgenographische Untersuchungen:

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Pulveraufnahmen gemacht. Die Diffraktometeraufnahmen erfolgten mit CuK_α -strahlung bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Ni-Filters.

4.1 Metall(I,II)-Metall (IV)-tellurate

Alle unter 2.2.1 bis 2.5.5 beschriebenen Tellurate der Form $(Me^I,H)_2 [Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$, $Me^I_2[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$ und $Me^{II}[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$ erwiesen sich als röntgenamorph. Auch wochen- und monatelanges Aufbewahren der amorphen Produkte unter Mutterlauge bzw. Hydrothermalbehandlung bei 60° und 90° unter der Mutterlauge führten nicht zur Kristallisation. NH_4-, K- und Hg-Salze erleiden durch die Hydrothermalbehandlung Zersetzung (vgl. 4.2).

4.2 Zersetzungsprodukte der Tellurate

Die Verbindungen $Me^I_2[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$, ($Me^I$ = K, NH_4 und Me^{IV} = Ge, Sn, Ti), sowie $Hg[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$, (Me^{IV} = Ge, Sn, Ti) zersetzen sich bei längerer Hydrothermalbehandlung zu kristallinen Telluraten $(NH_4)_2H_4TeO_6$, $K_2H_4TeO_6$ und HgH_4TeO_6. Die Strichdiagramme der Pulveraufnahmen, sowie die d-Werte und Intensitäten sind den folgenden Abbildungen bzw. Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 2:

d-Werte und Intensitäten von $(NH_4)_2\ H_4\ TeO_6$

d Å	I/I_o	d Å	I/I_o	d Å	I/I_o
7,99	50	4,00	45	2,47	15
7,28	50	3,75	30	2,32	15
5,71	30	3,28	65	2,28	20
5,53	100	3,19	40	2,18	20
4,96	45	3,04	20	2,13	20
4,60	40	2,69	20		
4,49	15	2,63	30		
4,24	40	2,54	20		

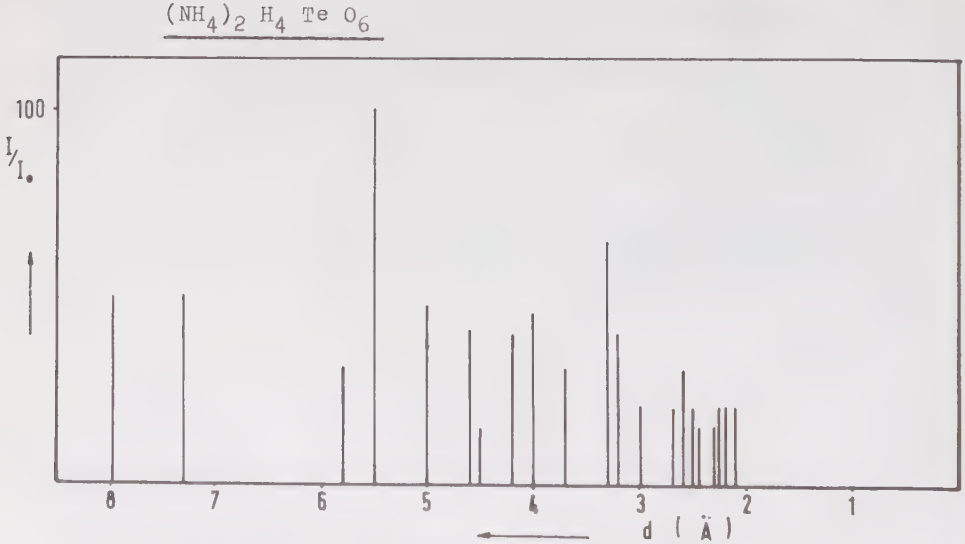


Abb. 6: Strichdiagramm der Pulveraufnahme von $(NH_4)_2\ H_4\ Te\ O_6$

Tabelle 3:

d-Werte und Intensitäten von $K_2H_4TeO_6$

d Å	I/I_o	d Å	I/I_o	d Å	I/I_o
7,97	30	3,74	30	2,25	5
7,27	30	3,26	65	2,21	5
5,71	20	3,16	40	2,17	10
5,48	100	3,00	25	2,11	10
4,93	45	2,68	15	2,03	10
4,55	30	2,60	25		
4,48	15	2,53	10		
4,21	30	2,51			
3,99	40				

$K_2H_4TeO_6$

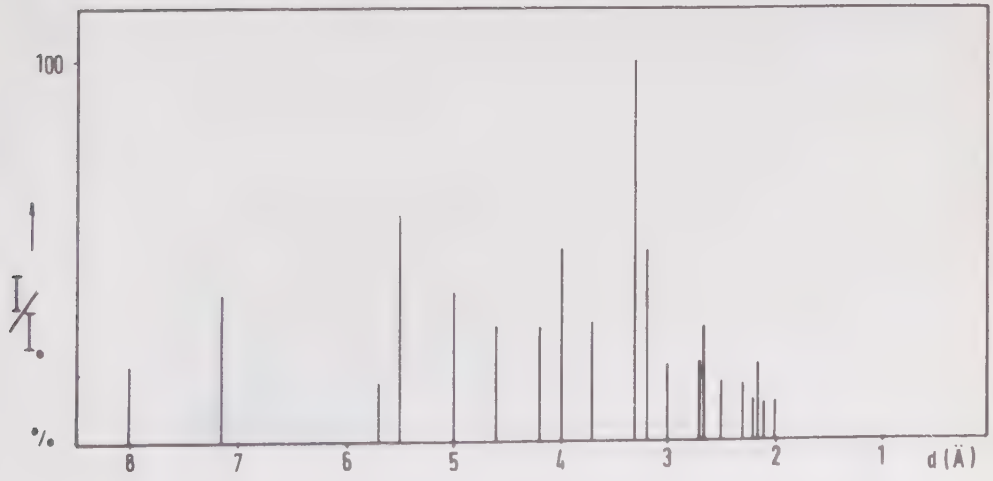


Abb. 7: Strichdiagramm der Pulveraufnahme von $K_2H_4TeO_6$

Tabelle 4:

d-Werte und Intensitäten von HgH_4TeO_6

d Å	I/I_o	d Å	I/I_o	d Å	I/I_o
5,25	50	2,74	90	2,21	10
4,40	80	2,63	5	2,07	5
4,01	100	2,50	4	2,01	15
3,58	80	2,42	40	2,00	20
3,19	40	2,39	15	1,98	45
3,04	40	2,36	15	1,93	10
2,91	5	2,32	40	1,88	10
2,83	10	2,22	20	1,84	5

Hg H_4 Te O_6

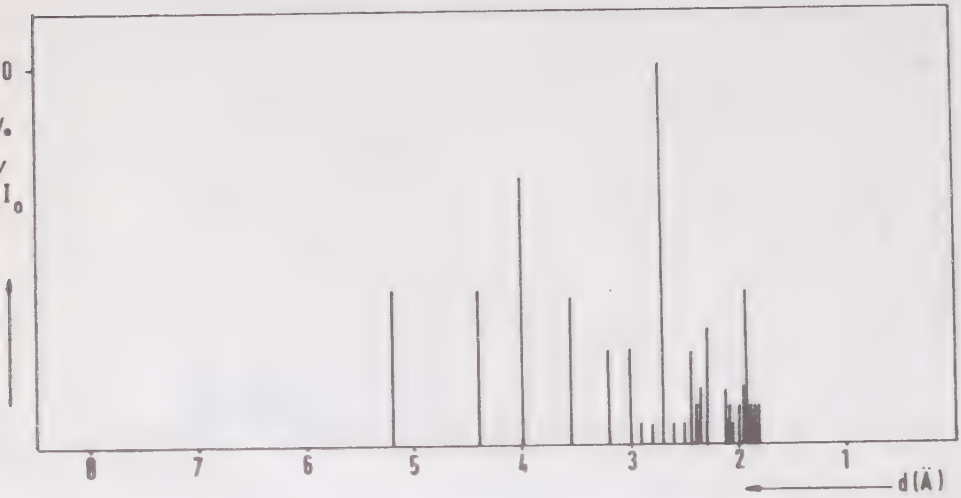


Abb. 8: Strichdiagramm der Pulveraufnahme von HgH_4TeO_6

5. Analytischer Teil

5.1 Tellurbestimmung

Die Tellurbestimmung erfolgt in Anlehnung nach D.E. Clauder (11) durch Reduktion des Tellurates zu Tellur. Etwa 2oo mg der Probe werden in 5o ml 2o %iger Salzsaure gelöst und mit 2o ml 5 %iger Kaliumhypophosphitlösung versetzt. Nachdem man das Gemisch 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt hat, ist das Tellur in gut filtrierbarer, mikrokristallischer Form abgeschieden. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4 und wäscht das Tellur mit 5o ml 1 n HCl, dann 25 ml H_2O und zuletzt mit 1o ml Äthanol. Nach einstündigem Trocknen des Tellurs bei 13o° C kann ausgewogen werden.

Wird die Bestimmung in Gegenwart größerer Mengen von Blei ausgeführt, kann es zur Mitfällung von $PbCl_2$ kommen, das sehr schwer aus dem Tellur auszuwaschen ist. Zur Vermeidung der Mitfällung muß man kleinere Einwaagen nehmen oder das Tellur umfällen. Dazu löst man das abgeschiedene Tellur in 3o %iger HNO_3, dampft zweimal mit HCl ab und reduziert erneut mit KH_2PO_2.

5.2 Bestimmung von Kalium, Rubidium und Cäsium

Der Alkaligehalt der Probe wurde nach M.Kohler, Sporek und Williams (1o) mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) bestimmt. Etwa 1oo mg der Probe werden in einen Kolben eingewogen und mit 3 ml konzentrierter Salzsäure, 2o ml Wasser, gelöst, die Lösung auf 0° C abgekühlt und mit einem Überschuß einer 3,4 %igen Kalignostlösung bei P_H 2 - 2,5 versetzt. Dabei wird

Unter Rühren mit Eis gekühlt. Die Fällung wird 1o - 15 Minuten weiter gekühlt, anschließend abgesaugt (Glasfritte G 4) und gut ausgewaschen. Als Waschlösung benutzt man ein frisch hergestelltes Gemisch aus 1,5 ml der 3,4 %igen (ca. o,1 m) Kalignostlösung und 2,5 ml Eisessig, das mit destilliertem Wasser auf 5oo ml aufgefüllt und in einer Plastikflasche aufbewahrt wird.

Die Fällung wird eine Stunde bei 11o° C getrocknet. Tellur (1o) stört die Bestimmung nicht. Es wurde Blei(II) mit einem Überschuß an Komplexen maskiert.

5.3 Ammoniumbestimmung

Die Bestimmung erfolgte nach einer Kjeldahl-Schliffapparatur nach der Vorschrift von Kühnel und Hagen (8).

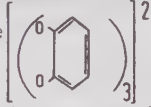
Etwa 1oo ml der Probe werden mit 3o bis 4o ml 3o %iger NaOH versetzt und das Ammoniak in 2o ml o,2 n H_2SO_4 überdestilliert. Die überschüssige H_2SO_4 wurde mit o,2 NaOH gegen Methylorange als Indikator zurücktitriert.

5.4 Bestimmung von Zinn

Etwa 2oo mg der Probe werden in 1o ml HNO_3 Konz. gelöst, mit 5 ml H_2O versetzt und auf dem Sandbad fast bis zum Trocknen eingedampft. Danach wird erneut mit 1o ml HNO_3 aufgenommen und wiederum eingedampft. Zum Schluß versetzt man mit 5o ml 1o%iger HNO_3, kocht kurz auf und filtriert ab. Nach dem Veraschen des Filters wird das SnO_2.aq bei 1 ooo° C zu SnO_2 verglüht.(9),

5.5 Bestimmung von Germanium

Die Bestimmung des Germaniums erfolgte nach einer von Wunderlich und Göhring (17) angegebenen Methode potentiometrisch.

Etwa 2oo mg der Probe werden in 5 ml HCl Konz. gelöst, mit 1oo ml H_2O verdünnt und mit Hilfe einer Glaselektrode stellt man durch Zugabe von carbonatfreier NaOH den P_H-Wert 5 ein. Nach Zugabe von 2 g Brenzcatechin bildet sich der lösliche Germanium-O-Diphenolkomplex.  (18) .

Die bei Komplexierung des Germaniums freiwerdenden wasserstoffionen werden potentiometrisch mit o,1 n NaOH (carbonatfrei) bestimmt, indem man auf den usprünglichen p_H-wert von 5 zurücktitriert. Es entsprechen 2 H^+ einem Ge^{4+}.

5.6 Bariumbestimmung

Barium wurde nach bekannter Methode als Sulfat bestimmt. Im Falle des Barium-Blei(IV)tellurates muß Blei vorher mit H_2S als PbS abgetrennt werden. Dabei scheidet sich auch Tellur elementar ab.

Nach dem Filtrieren und Verkochen des überschüssigen H_2S wird in der Hitze mit 9 %iger H_2SO_4 das $BaSO_4$ gefällt und nach bekannter Vorschrift weiterbehandelt. (12),(14)

5.7. Blei(IV)bestimmung

Blei(IV) wird nach dem Verfahren von Bunsen (7) bestimmt. Zu beachten ist, daß auch Tellur(VI) mit der eingesetzten Salzsäure zu Tellur(IV) reagiert. Deshalb muß in einem Teil der gleichen Probe gesondert Tellur bestimmt werden (5.1). Zur Berechnung des Blei(IV)gehaltes ist der auf das Tellur entfallende Anteil an Thiosulfatlösung vom Gesamtverbrauch an Thiosulfat abzuziehen.

Ein ml o,1n $S_2O_3^{2-}$ entspricht 6,38 mg Te,
ein ml o,1n $S_2O_3^{2-}$ entspricht 1o,35 mg Pb^{IV}.

5.7.1 Gesamtbleibestimmung

Blei(II) in den Verbindungen des Typs $Pb\left[M^{IV}(H_3TeO_6)_2\right]$, M^{IV} = Sn, Ti, Ge, bzw. der Gesamtbleigehalt im $Pb^{II}\left[Pb^{IV}(H_3TeO_6)_2\right]$ wird nach dem Auflösen der Proben in HCl komplexometrisch nach Korbel und Pribil (16) mit Xylenolorange als Indikator bestimmt. Das beim Auflösen Pb(IV)haltiger Proben entstehende Chlor muß vor der Bestimmung vollständig durch Erhitzen der Lösung vertrieben werden.

5.8. Quecksilberbestimmung

Die Quecksilberbestimmung nach H. Rose und R.Finkener (15) beruht auf der Reduktion von 2 Hg^{2+} zu Hg_2^{2+} und dessen Abscheidung als Hg_2Cl_2, das ausgewogen wird. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird Tellurat nicht zu Tellur reduziert und bleibt in Lösung.

Etwa 150 mg der Substanz werden in 10 ml konz. HCl gelöst. (Pb^{IV}-haltige Proben werden bis zur Vertreibung des gebildeten Chlors erhitzt) und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Die auf 20° gekühlte Lösung wird mit 50 ml einer 5 %igen Lösung von H_3PO_3 versetzt. Nach 24 Stunden saugt man das Hg_2Cl_2 ab, wäscht mit wenig Wasser und Äthanol und trocknet bei 105° C. In der Restlösung wird Tellur bestimmt.

5.9. Titanbestimmung

Titan wird gravimetrisch nach R. Berg (6) als Oxinat bestimmt. Etwa 100 mg der Probe werden mit 5 ml konz. HCl gelöst. Danach wird mit Wasser auf 150 ml aufgefüllt. Die Probelösung wird mit 1 g Weinsäure und 0,5 g Natriumacetat versetzt und mit $NH_3 . H_2O$ neutralisiert. Man säuert mit 3 ml Eisessig an und fällt bei 60° mit 3 %iger Oxinlösung. Es wird 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Gewaschen wird mit heißem und endlich mit kaltem Wasser. Man trocknet den Niederschlag, der die Zusammensetzung Tio $(C_9H_6ON)_2$ besitzt, bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es zu prüfen, ob analog zu den bekannten koordinationspolymeren Hexaoxojodaten (VII), $Me^{I}[Me^{IV}JO_6]$, analoge Tellurate(VI) der Form $Me^{II}[Me^{IV}TeO_6]$ darstellbar sind. Die Untersuchungen zeigten, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Verbindungen der Zusammensetzung $Me^{II}[Me^{IV}TeO_6]$ nicht zugänglich sind. Stattdessen konnten Produkte der Form $(Me^{I},H)_2[Pb(H_3TeO_6)_2]$, ($Me^{I}$ = NH_4, K, Rb, Cs), $Me^{I}_2[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$, Me^{I} = NH_4, K, Rb, Cs, Me^{IV} = Pb und Me^{I} = NH_4, K, Me^{IV} = Ge, Sn, Pb, Ti), sowie der Form $Me^{II}[Me^{IV}(H_3TeO_6)_2]$ (Me^{II} = Ba, Pb, Hg, Me^{IV} = Ge, Sn, Pb, Ti) dargestellt werden. Die Produkte sind röntgenamorph. Längere Hydrothermalbehandlung führt nicht zur Kristallisation der amorphen Produkte, sondern zu deren Zersetzung. Einige der Produkte wurden dem thermischen Abbau unterworfen (DTA, TG, DTG). Der Verlauf des Abbaus stützt die oben angegebenen Formeln der Produkte.

7. Literaturverzeichnis

1) I. Reimer und M.W.Lister, Canad.J.Chem. 39, 2431)1964)

2) P.Ray und B.Sarma, J. Ind. chem. Soc. 25, 2o5 (1948)

3) R. Frydrych und K.Lohoff, Z. anaorg. allg. Chem. 384, 221, (1971)

4) R. Frydrych, Unveröffentlichte Mitteilung

5) F. Fichter, F. Reichart, Helv. chem. Acta, 1078/82, (1924)

6) R. Berg und H. Teitelbaum, Z. analyt. 81, 1 (193o)

7) R. Bunsen (1853), Jander/Jahr/Knoll, Handbuch der Maßanalyse, Band 221/221 a, 121 (1963)

8) S. Kühnel Hagen, Z. analyt. chem. 83, 164 (1931)

9) G.O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 7. Auflage, Leipzig 1965

10) K. Sporek und A.F. Williams, Analyst, 80,347 (1955)

11) O.E. Clauder, Z. analyt. chem., 89, 27o (1932)

12) Handbuch der analytischen Chemie, Teil 3, 369 (194o)

13) G. Jander,F. Kienbaum, Z. anorg. allg. chem., 41/53, 45, 316 (1962)

14) Gerhard-Otfried Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 293 (1959)

15) R. Finkener und H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Band 2, Leipzig, 437 (1871)

16) Korbel und Pribil, Chemist Analyst, 45, 1o2 (1956)

17) Wunderlich und Göhring, Handbuch der Analytisch. Chem. Band IV, 25 (1966)

18) P. Bevillard, Bull. soc. chem., 3o4 (1954)

Lebenslauf

21.12.1935	wurde ich als Sohn des selbständigen Unternehmers Mohamed Khalil Borai in Kairo geboren.
1956	habe ich die Reifeprüfung in Ägypten bestanden.
1957	kam ich in die Bundesrepublik Deutschland und begann 58/59 das Maschinenbaustudium in Darmstadt, da Studienplätze für Chemiker nicht mehr vorhanden waren. Das Maschinenbaustudium setzte ich fort bis zum Vordiplom.
1962	begann ich im Wintersemester das Chemiestudium an der T.H. Darmstadt.
1964	Diplom-Vorprüfung Chemie abgelegt.
1965	begann ich im Sommersemester das Chemiestudium an der T.U. Berlin.
1969	habe ich die mündliche Diplom-Prüfung bestanden und begann mit der Diplomarbeit "Optische Bestimmung von Nornicotin" am Institut für Analytische Chemie der T.U. Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E.Asmus.
197o	erhielt ich das Zeugnis über die Diplomprüfung in Chemie und begann die vorliegende Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Prof.Dr.Frydrych. Tätigkeit als Teilzeitassistent an dem selben Institut.
1972	Wissenschaftlicher Assistent am o.g.Institut.